

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-128835

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/04
C08F 4/00
C08F222/02
C08F230/02
C08F290/06

(21)Application number : 2000-324690

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI MINORU
INOUE SHINICHI

(54) FOAMED ARTICLE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME AND POLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a foamed article excellent in various physical properties such as mechanical strength and toughness and is capable of being applied to a variety of uses, provide a method of producing the same, and provide a polymerizable composition suitable as a raw material for the foamed article.

SOLUTION: The polymerizable composition is constituted by containing a metal salt compound having a plurality of polymerizable vinyl groups in a molecule, other vinyl compounds capable of being polymerizable with the metal salt compound, a polymerization initiator, and a foaming agent. The polymerization initiator is especially preferably composed of a first polymerization initiator having ten-hour half-life temperature lower than a decomposition temperature of the foaming agent and a second polymerization initiator having ten-hour half-life temperature not lower than the decomposition temperature of the foaming agent. The foaming agent is produced by polymerization of the polymerizable composition as constituted above with raising temperature to a temperature not lower than the decomposition temperature of the foaming agent after polymerization is initiated at a temperature lower than the decomposition temperature of the foaming agent. In the method of producing the foaming agent, it is preferable that temperature is raised to a temperature not lower than the decomposition temperature of the foaming agent after viscosity of the reactant becomes $\geq 2,500$ Pa.s at a temperature which is 10°C lower than the decomposition temperature of the foaming agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-128835
(P2002-128835A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 220/04		C 0 8 F 220/04	4 J 0 1 . 6
4/00		4/00	4 J 0 2 7
222/02		222/02	4 J 1 0 0
230/02		230/02	
290/06		290/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-324690(P2000-324690)

(22) 出願日 平成12年10月19日(2000. 10. 19)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 小林 稔

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 井上 真一

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡体およびその製造方法並びに重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体、およびその製造方法、並びに、該発泡体の原料として好適な重合性組成物を提供する。

【解決手段】 重合性組成物は、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と共重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含む構成である。重合開始剤は、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度未満である第一の重合開始剤と、分解温度以上である第二の重合開始剤とからなることが特に好ましい。上記構成の重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合することにより、発泡体が製造される。該発泡体の製造方法においては、発泡剤の分解温度よりも10℃低い温度で、反応物の粘度が2500 Pa・s以上となった後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温することがより好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と共重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含むことを特徴とする重合性組成物。

【請求項2】上記重合開始剤が、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度未満である第一の重合開始剤、および、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度以上である第二の重合開始剤からなることを特徴とする請求項1記載の重合性組成物。

【請求項3】請求項1または2記載の重合性組成物を重合してなることを特徴とする発泡体。

【請求項4】請求項1または2記載の重合性組成物を重合する発泡体の製造方法であって、該重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合することを特徴とする発泡体の製造方法。

【請求項5】発泡剤の分解温度よりも10℃低い温度で、反応物の粘度が2500Pa・s以上となった後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温することを特徴とする請求項4記載の発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発泡体およびその製造方法、並びに、発泡体の原料として好適な重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】分子内に複数の重合性ビニル基を有する多官能ビニル化合物を含む重合性組成物を重合することによって、1ポット（一工程）でビニル系架橋重合体を得る方法は、簡便な架橋ポリマーの製造方法として公知である。

【0003】一方、発泡体は、注型物やFRP（fiber reinforced plastic）の材料として、或いは、ゲルコート、塗料、化粧板、粘着テープ、ラベル、シート、シール材、制振材等の広範囲の用途に利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記架橋ポリマーの製造方法を用いて発泡体を製造する方法が考えられる。しかしながら、該製造方法においては発泡倍率の制御が困難であり、それゆえ、良好な発泡体を得ることが困難であるという問題点を有している。また、得られる発泡体が機械的強度や靱性等の各種物性に劣るという問題点も有している。

【0005】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体、およびその製造方法、並びに、該発泡体の原料として好適な重合性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、先の出願（特開平10-245421号公報、特開平10-245422号公報）に記載のビニル系架橋重合体が、機械的強度や靱性等の各種物性に優れていることに着目し、その技術を利用して上記の目的を達成すべく、鋭意検討した。その結果、該ビニル系架橋重合体の原料である重合性組成物に発泡剤を配合して重合したところ、該重合によって1ポット（一工程）で発泡体を簡便に製造することができると共に、発泡倍率の制御も容易に行うことができることが明らかとなった。また、得られた発泡体が、各種物性に優れていることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明の重合性組成物は、上記の課題を解決するために、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と共重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含むことを特徴としている。

【0008】また、本発明の重合性組成物は、上記の課題を解決するために、さらに、上記重合開始剤が、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度未満である第一の重合開始剤、および、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度以上である第二の重合開始剤からなることを特徴としている。

【0009】上記の構成によれば、重合性組成物は、金属塩化合物とビニル化合物と重合開始剤とを含むと共に、発泡剤を含むので、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体の原料として好適に用いることができる。

【0010】本発明の発泡体は、上記の課題を解決するために、上記構成の重合性組成物を重合してなることを特徴としている。これにより、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体を提供することができる。

【0011】本発明の発泡体の製造方法は、上記の課題を解決するために、上記構成の重合性組成物を重合する発泡体の製造方法であって、該重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合することを特徴としている。

【0012】また、本発明の発泡体の製造方法は、上記の課題を解決するために、さらに、発泡剤の分解温度よりも10℃低い温度で、反応物の粘度が2500Pa・s以上となった後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温することを特徴としている。

【0013】上記の構成によれば、重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合するので、発泡倍率の制御が容易であり、それゆえ、良好な発泡体を得ることができる。従って、上記の構成によれば、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用する

ことができる発泡体を製造することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。

【0015】本発明にかかる発泡体は、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含む重合性組成物を重合してなる構成である。また、本発明にかかる発泡体の製造方法は、上記の重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合する方法である。

【0016】本発明にかかる重合性組成物を構成する成分のうち、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物（金属塩含有ビニルモノマー）は、金属化合物と不飽和酸との反応生成物（塩）である。

【0017】上記金属化合物としては、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、炭酸金属塩等の無機金属化合物；酢酸金属塩等のカルボン酸金属塩、アセチルアセトン錯体等の錯体、金属プロピラートや金属ブチラート等の金属アルコラート、等の有機金属化合物；が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、上記の金属は、一価金属であってもよく、多価金属であってもよいが、得られる発泡体の架橋強度（機械的強度）がより一層向上するので、多価金属であることがより好ましい。

【0018】これら金属化合物のなかでも、金属酸化物、金属水酸化物がより好ましく、多価金属酸化物、多価金属水酸化物がさらに好ましい。該多価金属酸化物としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化マグネシウム等が挙げられるが、特に限定されるものではない。該多価金属水酸化物としては、具体的には、例えば、水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記の多価金属酸化物や多価金属水酸化物を用いることにより、最終的に得られる発泡体（ビニル系架橋重合体）の機械的強度や靱性等の各種物性がより一層向上する。

【0019】上記不飽和酸は、金属化合物と反応して上記金属塩化合物を生成する不飽和酸であればよく、特に限定されるものではない。上記不飽和酸は、例えば、ビニル化合物として用いられるビニルモノマーであってもよい。上記不飽和酸としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、2-メタクリロイルオキシエチルピロメリット酸等の、エステル基を有する不飽和カルボン酸；マレ

イン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；マレイン酸モノメチルエステル等の、不飽和ジカルボン酸と一価アルコールとのモノエステル；2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等の不飽和リン酸エステル；等が挙げられる。これら化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0020】本発明における、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物は、例えば、上記の金属化合物と不飽和酸とを反応させることによって得ることができる。具体的には、金属塩化合物は、本発明にかかる重合性組成物中の該金属塩化合物以外の成分、即ち、ビニル化合物、より具体的には、該ビニル化合物としての、芳香族ビニル化合物等の単官能ビニル化合物や多官能ビニル化合物（後述する）の一種または二種以上の成分（以下、選択成分と記す）の存在下で、上記の金属化合物と不飽和酸とを反応させることにより、容易に得ることができる。以下、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物（金属塩含有ビニルモノマー）を、単に金属塩化合物と記す場合がある。ここで、選択成分とは、最終的に形成される重合性組成物から金属塩化合物を除いた成分の、一部若しくは全部を示す。この場合、生成した金属塩化合物は、単離することなく、重合性組成物の構成成分としてそのまま使用することができる。

【0021】上記不飽和酸と金属化合物との当量比（不飽和酸／金属化合物）は、用いる不飽和酸や金属化合物の種類、両者の組み合わせ、並びに、最終的に得られる発泡体の用途や要求される各種物性等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、1.0～1.2の範囲内がより好ましい。

【0022】選択成分の存在下で金属化合物と不飽和酸とを反応させる方法は、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、金属化合物と不飽和酸とを選択成分中で混合し、常温または加熱下で攪拌する方法が挙げられる。これにより、両者の反応が進行して、金属塩化合物が形成され、選択成分に該金属塩化合物が溶解した状態の反応混合物が得られる。

【0023】金属化合物と不飽和酸との反応が完結したか否かは、例えば用いた金属化合物の反応前の状態が選択成分および／または得られる反応混合物に不溶である場合には、得られた反応混合物が常温で均一かつ透明となっているか否かで確認すればよい。常温で均一かつ透明な反応混合物が得られた時点が、反応前に不溶であった金属化合物が不飽和酸と反応することによって無くなった（消費された）時点であり、上記反応の終点である。従って、上記時点で、攪拌等の操作を終了すればよい。反応温度や反応時間等の反応条件は、上記反応が進行し、かつ、選択成分並びに得られる反応混合物が変質しない条件であればよく、特に限定されるものではない。

い。

【0024】そして、本発明にかかる発泡剤の発泡や、得られる発泡体の各種物性に支障が無ければ、上記金属化合物と不飽和酸との反応混合物の状態は、特に限定されるものではない。つまり、発泡剤の発泡や、得られる発泡体の各種物性に支障が生じない範囲内において、本発明にかかる重合性組成物には、上記金属化合物や不飽和酸の未反応物が含まれていても構わない。金属化合物と不飽和酸との反応が完結したか否かの確認に関する上記の説明、即ち、反応完結点の状態説明は、化学量論的に金属化合物と不飽和酸とを反応させた場合における反応完結点の状態の一例を示すものである。しかしながら、得られる発泡体の各種物性を考慮すると、該反応の目的物である金属塩化合物が十分に形成されるように、具体的には、上記説明の如く、金属化合物と不飽和酸との反応が完結するように、その反応条件を設定すればよい。

【0025】また、上記の反応においては、必要に応じて反応系に水を添加してもよい。つまり、選択成分と水との存在下で、金属化合物と不飽和酸とを反応させてもよい。水の存在下で上記の反応を行うことにより、該反応をより一層速くかつ円滑に進行させることができると共に、得られる金属塩化合物の選択成分に対する溶解性をより一層向上させることができる。水の添加量は、特に限定されるものではないが、金属化合物1モルに対して、4、0モル以下となるように設定することがより好ましい。水を添加することによって上記の効果を奏する詳細な理由は明らかではないが、得られる金属塩化合物に水が配位することによって、該金属塩化合物が可溶化されるためではないかと推察される。尚、上記の反応においては、必要に応じて反応系に可溶化剤を添加してもよい。

【0026】上記の反応方法により、金属塩化合物が選択成分に溶解した状態で得られるので、得られる反応混合物における該金属塩化合物の濃度を、簡単に比較的高濃度にすることができる。つまり、最終的に形成される重合性組成物における該金属塩化合物の濃度を比較的高濃度にするので、最終的に得られる発泡体のイオン架橋度を十分に大きくすることができる。それゆえ、機械的強度や伸び等が向上して、韌性に優れた発泡体を製造することができる。

【0027】そして、上記の反応混合物に、所望する重合性組成物が最終的に形成されるように、必要に応じてビニル化合物を混合すると共に、重合開始剤および発泡剤を混合する。つまり、重合性組成物における各成分の割合（組成比）が、それぞれ所望する割合（組成比）となるように、これら成分を上記反応混合物に適宜混合する。これにより、本発明にかかる重合性組成物、より具体的には発泡用重合性組成物が形成される。

【0028】このように、得られた反応混合物から、分

子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物を単離することなく、必要に応じて、該反応混合物にビニル化合物を混合することによって、本発明にかかる重合性組成物、即ち、発泡体の製造に好適に用いることができる重合性組成物が形成される。尚、上記重合性組成物には、上記金属塩化合物の製造に用いた不飽和酸（カルボキシル基を有する不飽和単量体）や金属化合物が、本発明にかかる重合性組成物の重合性や発泡性、重合反応、或いは、得られる発泡体の各種物性に悪影響を与えない範囲内で含まれていても構わない。

【0029】また、本発明にかかる重合性組成物は、分子内に複数のビニル基を有する金属塩化合物を、選択成分の存在下（反応系）とは別の反応系で合成し、その後、該金属塩化合物を、該金属塩化合物を除いた他の成分からなる重合性組成物に添加することによっても製造することができる。

【0030】本発明にかかる重合性組成物を構成する成分のうち、上記金属塩化合物と共重合可能な他のビニル化合物としては、機械的強度や韌性等の各種物性に優れた発泡体を得ることができるビニル化合物であればよく、特に限定されるものではない。上記ビニル化合物としては、分子内に重合性ビニル基を一つ有する単官能ビニル化合物、および、分子内に重合性ビニル基を複数有する多官能ビニル化合物が挙げられる。

【0031】上記単官能ビニル化合物としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸、2-メタクリロイルオキシエチルピロメリット酸等の、エステル基を有する不飽和カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；マレイン酸モノメチルエステル等の、不飽和ジカルボン酸と一価アルコールとのモノエステル；2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等のビニル基含有不飽和リン酸エステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有ビニル化合物；ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、ビニルベンジルクロライド等のハロゲン基含有ビニル化合物；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、エチレングリコールモノアリルエーテル等の水酸基含有ビニル化合物；（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有ビニル化合物；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチ

ル等のアミノ基含有ビニル化合物；ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン等のシリル基含有ビニル化合物；シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド等のマレイミド類；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル化合物；ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等の脂環式ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；クロロプレン、イソプレン、ブタジエン等のオレフィン化合物；*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0032】また、単官能ビニル化合物として、分子内に重合性ビニル基一つとフェニル基一つ以上とを有する化合物、具体的には、芳香族ビニル化合物を用いることができる。該芳香族ビニル化合物としては、より具体的には、例えば、スチレン；*p*-メチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン誘導体；ビニルナフタレン、アルキル基置換ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類；ビニルアントラセン、アルキル基置換ビニルアントラセン等のビニルアントラセン類；ビニルカルバゾール、アルキル基置換ビニルカルバゾール等のビニルカルバゾール類；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0033】これら単官能ビニル化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよいが、上記例示の（メタ）アクリル酸アルキルエステルや（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルを使用することは、得られる発泡体の各種物性の相互バランスを保つ上で、特に好ましい。

【0034】上記多官能ビニル化合物は、分子内に重合性ビニル基を複数有する化合物である。本発明における多官能ビニル化合物には、一般に多官能ビニルモノマーと称される低分子量の化合物の他に、後述するように、より大きな分子量を有する重合体も含まれることとする。

【0035】多官能ビニル化合物のうち、一般に多官能ビニルモノマーと称される低分子量の化合物としては、具体的には、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジフタレートのジ（メタ）アクリレート化物、ジエチレングリコールジフタレートのジ（メタ）アクリレート化物、ジビニルベンゼン、ダイマー酸のジグリシジル（メタ）アクリレート化物、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の二官能ビニル化合物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の三官能ビニル化合物；等が挙げられるが、特に限定されるも

のではない。これら化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0036】多官能ビニル化合物のうち、より大きな分子量を有する重合体、即ち、分子内に重合性ビニル基を複数有する重合体（以下、ビニル基含有重合体と記す）としては、より好ましくは該ビニル基含有重合体を除いた成分からなる重合性組成物に溶解し、かつ、該重合性組成物に含まれる成分と共重合可能な重合体であればよいが、特に限定されるものではない。ビニル基含有重合体としては、より具体的には、数平均分子量（*M_n*）が500以上であり、かつ、ラジカル重合反応に関与するビニル基を側鎖および／または主鎖に複数有する重合体であればよい。ビニル基含有重合体の合成方法は、特に限定されるものではない。該ビニル基含有重合体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、不飽和ポリエステル等が挙げられる。これらビニル基含有重合体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0037】上記の（メタ）アクリル酸エステル系重合体としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする、ビニル化合物の混合物を、溶液重合や塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法でビニル重合した後、得られる重合体（以下、重合体（A）と記す）にビニル基を導入することによって合成される化合物が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記混合物における（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外のビニル化合物としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、アクリロニトリル、マレイミド類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0038】上記の重合体（A）にビニル基を導入する方法としては、具体的には、例えば、①重合体（A）がカルボキシル基を有している場合には、該重合体（A）に（メタ）アクリル酸グリシジルエステル類を反応させる方法；②重合体（A）がヒドロキシル基を有している場合には、該重合体（A）にトルエンジイソシアネート等の多官能イソシアネートを反応させた後、該反応生成物にヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有ビニルモノマーを反応させる方法；等を採用することができる。尚、上記方法においては、必要に応じて、触媒や重合禁止剤等を用いることができる。

【0039】また、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする、ビニル化合物の混合物を塊状重合し、該重合反応を中断して得られるポリマーシラップ（つまり、重合体（A）と、未反応の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとを含む反応混合物）にビニル基を導入することによって、（メタ）アクリル酸エステル系重合体を含む（メタ）アクリルシラップを得ることもできる。

【0040】上記のエポキシアクリレートは、エポキシ

樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させてなる化合物である。該エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、ビスフェノール類やノボラックフェノール類のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。ウレタンアクリレートは、ポリイソシアネート化合物に(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを反応させてなる化合物である。該ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。ポリエステルアクリレートとしては、例えば、カルボキシル基を両末端に有するオリゴエステルに(メタ)アクリル酸グリシジルエステル類を反応させてなる化合物や、ヒドロキシル基を両末端に有するオリゴエステルに(メタ)アクリル酸を反応させてなる化合物等が挙げられる。

【0041】上記の不飽和ポリエステルとしては、例えば、酸成分とアルコール成分とを縮合させることにより得られる公知の化合物が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、該縮合反応の反応条件も、特に限定されるものではない。酸成分としては、具体的には、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸等の、飽和多塩基酸並びにその無水物；マレイン酸、フマル酸等の、不飽和多塩基酸並びにその無水物；等が挙げられる。アルコール成分としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の二官能アルコール；トリメチロールプロパン等の三官能アルコール；エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のモノエポキシド；等が挙げられる。また、不飽和ポリエステルは、ジシクロペンタジエン等のジエン化合物；官能基を末端に有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のゴム成分；等の種々の化合物によって変性されていてもよい。

【0042】本発明にかかる重合性組成物を構成する成分のうち、発泡剤は、均一な発泡が可能のように、金属塩化合物やビニル化合物に均一に溶解若しくは分散する発泡剤であればよく、特に限定されるものではないが、熱分解型の化学発泡剤が好適である。上記の化学発泡剤としては、具体的には、例えば、アゾジカルボンアミド(分解温度200℃)、p, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド(同155℃)、p-トルエンスルホンヒドラジド(同105℃)、p-トルエンスルホンアセトンヒドラゾン(同125℃)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(同205℃)、ヒドラゾジカルボンアミド(同245℃)等の、窒素ガスを発生する化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら化合物は、分解開始温度と分解温度とが等しく、分解開始温度(分解温度)に達すると爆発的に分解し、窒素ガスを発生する。これら化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。本発明においては、金属塩化合物やビニル化合物、重合開始剤の種類、これらの組み合わせ、並びに、最終

的に得られる発泡体の用途や要求される各種物性等に応じて、最適な分解温度を備えている発泡剤を選択すればよい。

【0043】また、本発明においては、必要に応じて、無機フィラー等の発泡核剤や発泡安定化剤を発泡剤と併用することもできる。発泡核剤を併用することにより、安定的な発泡が可能となる。発泡安定化剤としては、具体的には、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸アルミニウム、ミリスチン酸マグネシウム、テレフタル酸ナトリウム等の、周期表(短周期)1族~3族に属する金属を含む化合物が挙げられる。発泡安定化剤を併用することにより、さらに細かくかつより均一な発泡が可能となる。尚、発泡核剤や発泡安定化剤を用いる場合におけるこれらの添加量は、特に限定されるものではない。

【0044】本発明にかかる重合性組成物を構成する成分のうち、重合開始剤は、特に限定されるものではないが、ラジカル重合開始剤が好適である。上記のラジカル重合開始剤としては、具体的には、例えば、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、モ-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等の有機アゾ化合物；ベンゾフェノン、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキシド；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、重合開始剤として、光重合開始剤を用いることもできる。

【0045】そして、本発明においては、金属塩化合物やビニル化合物、発泡剤の種類、これらの組み合わせ、並びに、最終的に得られる発泡体の用途や要求される各種物性等に応じて、最適な重合開始剤を選択すればよいが、少なくとも二種類の重合開始剤、即ち、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度未満である第一の重合開始剤、および、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度以上である第二の重合開始剤を併用することが、十分に重合反応を進行させて未反応物が発泡体に残留することを十分に抑制する上で、特に好ましい。第一の重合開始剤と第二の重合開始剤との組み合わせは、用いる発泡剤の分解温度に応じて選択すればよい。また、重合開始剤における第一の重合開始剤と第二の重合開始剤との割合は、特に限定されるものではないが、第一の重合開始剤が多い方が望ましい。さらに、第一の重合開始剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。第二の重合開始剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、重合開始剤の分解開始温度は、実質的には10時間半減期温度よりも低い。

【0046】また、本発明においては、必要に応じて、重合促進剤や重合調節剤(いわゆる重合防止剤)、光増感剤等を、重合開始剤と併用することもできる。該重合

促進剤としては、具体的には、例えば、オクテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機金属塩；ジメチルアニリン等の芳香族三級アミン類；トリフェニルホスフィン；等が挙げられる。該重合調節剤としては、具体的には、例えば、ベンゾキノン、パラメトキシフェノール、ハイドロキノン等が挙げられる。尚、重合促進剤や重合調節剤、光増感剤等を用いる場合におけるこれらの添加量は、特に限定されるものではない。

【0047】本発明にかかる重合性組成物においては、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と共重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含むと共に、さらに重合促進剤を含むことがより好ましい。該重合開始剤は、少なくとも、10時間半減期温度が、所望する発泡性や発泡条件等に応じて選択された発泡剤の分解温度未満であり、かつ、所望する重合反応を開始することができるものであればよい。例えば、重合促進剤を配合することにより、使用する重合開始剤の10時間半減期温度が、実質的に、選択された発泡剤の分解温度未満となるようにすれば、発泡剤の分解温度未満の温度で、重合性組成物の重合が開始される。即ち、発泡剤の分解温度未満の温度で重合が開始される重合性組成物を得ることができる。そして、上記重合開始剤および重合促進剤の種類や組み合わせ、使用量は、発泡剤の種類や分解温度等を考慮して、適宜設定すればよい。

【0048】上記構成の重合性組成物における各成分の割合、即ち、金属塩化合物、ビニル化合物、重合開始剤および発泡剤の割合は、これら各成分の合計（つまり重合性組成物）量を100重量部としたときに、金属塩化合物とビニル化合物との合計量が76.9重量部～99.89重量部の範囲内であり、発泡剤が0.1重量部～20重量部の範囲内、より好ましくは1重量部～10重量部の範囲内であり、重合開始剤が0.01重量部～10重量部の範囲内、より好ましくは0.1重量部～5重量部の範囲内である。また、金属塩化合物とビニル化合物との合計を100重量%としたときに、金属塩化合物は0.1重量%～40重量%の範囲内、より好ましくは1重量%～30重量%の範囲内であり、ビニル化合物は60重量%～99.9重量%の範囲内、より好ましくは70重量%～99重量%の範囲内である。従って、重合性組成物100重量部における金属塩化合物の割合は、凡そ0.08重量部～39.96重量部の範囲内であり、ビニル化合物の割合は、凡そ46.14重量部～99.79重量部の範囲内である。

【0049】重合性組成物における金属塩化合物の割合が上記範囲を下回ると、発泡倍率の制御が困難となると共に、得られる発泡体の靱性が乏しくなる。一方、金属塩化合物の割合が上記範囲を上回ると、得られる発泡体の圧縮永久歪みや伸び（引張永久伸び）等のクリープが大きくなると共に、靱性が乏しくなる。

【0050】また、上記の重合性組成物には、必要に応じて、該重合性組成物に溶解若しくは分散する合成樹脂が添加されていてもよい。該重合性組成物に合成樹脂を添加することにより、該重合性組成物中の金属塩化合物の溶解性や分散安定性をさらに一層向上させることができると共に、重合性組成物に必要に応じて添加される種々の添加剤（後述する）の分散安定性をより一層向上させることができる。また、重合性組成物に適度な粘性を付与することができるので、該重合性組成物の取り扱い性や成形性、作業性、生産性等をより一層向上させることができる。

【0051】上記合成樹脂としては、重合性組成物に溶解若しくは分散し、かつ、該重合性組成物を重合してなる本発明にかかる発泡体が備えるべき性能（各種物性）を損なわない合成樹脂であればよく、特に限定されるものではない。また、合成樹脂の添加量は、特に限定されるものではない。尚、重合性組成物に合成樹脂が添加されている場合には、該重合性組成物は、合成樹脂の存在下で重合されることになる。

【0052】該合成樹脂としては、具体的には、例えば、ポリアルキル（メタ）アクリレート樹脂、アクリルゴム等のアクリル樹脂；ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ジエン系重合体等のポリオレフィン樹脂；ポリエステル樹脂；エポキシ樹脂；ポリスチレン樹脂；等の公知の合成樹脂が挙げられる。これら合成樹脂は、必要に応じて、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。上記例示の合成樹脂のうち、アクリル樹脂が、最終的に得られる発泡体の透明感がより一層良好となるので、より好ましい。尚、本発明において、合成樹脂には、ビニル基含有重合体は含まれない。

【0053】また、上記重合性組成物には、必要に応じて、カーボンブラック、ポリマーグラフト型カーボンブラック等の表面処理されたカーボンブラック、含水シリカ等の補強用微粒子；マイカ、タルク、グラファイト等の鱗片状または平板状フィラー；炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の、上記鱗片状または平板状フィラー以外のフィラー類；酸化亜鉛や酸化マグネシウム、ポリイソシアネート化合物、親水性無水ケイ酸等の増粘剤；ガラス繊維、ガラスクロス、チタン酸カリウム繊維等の補強材；芳香族油等の可塑剤；難燃剤；老化防止剤；顔料等の着色剤；等を添加することができる。

【0054】本発明にかかる発泡体は、例えば、多官能ビニル化合物等のビニル化合物の存在下で、金属化合物、好ましくは多価金属（水）酸化物と不飽和酸とを反応させて、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物を含む反応混合物を得た後、得られた反応混合物から金属塩化合物を単離することなく、最終的に、金属塩化合物と、ビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含む重合性組成物を調製し、次いで、該重合性組成

物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合することにより、容易に製造される。また、必要に応じて、重合促進剤を併用することによって、重合開始剤の10時間半減期温度を、発泡剤の分解温度未満となるように調節することもできる。

【0055】重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始する反応（以下、前段反応と記す）は、加熱によるラジカル重合法を採用することがより好ましいが、紫外線や電子線等の放射線を照射する重合法を併用することもできる。また、重合反応の形態は、塊状重合を採用することがより好ましいが、懸濁重合や乳化重合、分散重合等の他の形態を適宜採用することもできる。そして、前段反応は、発泡剤の分解温度未満の温度、より好ましくは発泡剤の分解温度よりも10℃以上低い温度で進行（開始）させればよい。従って、前段反応におけるその他の反応条件、即ち、反応圧力や反応時間等の反応条件は、該前段反応が進行するように、例えば、重合性組成物の組成；水や可溶化剤、合成樹脂の添加の有無；重合方法；重合反応の形態；添加剤の有無；等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0056】発泡剤の分解温度未満の温度で前段反応を行うことにより、発泡剤の分解反応が生じることなく（つまり、発泡することなく）重合反応を進行させることができるので、反応物の粘度を大きくすることができ、いわゆるBステージ化することができる。特に、重合開始剤が第一の重合開始剤および第二の重合開始剤からなる場合には、第一の重合開始剤によって、発泡剤による後段の発泡が効率的に行われるように、重合反応を進行させることができる。前段反応後の反応物の粘度が低いと、発泡剤の分解反応の制御、並びに、該発泡剤によって生じる気泡の数や径、該径の分布の制御を行うことができない。

【0057】前段反応の終点、つまり、前段反応後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して発泡および重合をさらに進行させる反応（以下、後段反応と記す）を開始する時点の見極め方法（タイミング）は、特に限定されるものではないが、反応物の粘度で判断する方法、即ち、反応物（マトリクス）の粘度を適宜測定し、該反応物の粘度が所定の値以上となった時点、後段反応の開始時点と判断する方法が簡便である。より具体的には、前段反応を発泡剤の分解温度よりも低い温度で進行させると共に、反応物の粘度を適宜測定し、発泡剤の分解温度よりも10℃低い温度で該反応物の粘度が2500 Pa・s以上となった時点で、後段反応を開始すればよい。粘度の測定方法は、特に限定されるものではないが、前段反応させながらリアルタイムでの測定が可能な、デジタル式の粘度計を用いた方法が望ましい。反応物の粘度が2500 Pa・s以上となった時点で後段

反応を開始することにより、発泡剤の分解反応の制御、並びに、該発泡剤によって生じる気泡の数や径、該径の分布の制御を容易に行うことができる。即ち、後段反応の開始時点と反応物の粘度で判断する方法が、発泡体における発泡倍率や気泡の平均径の制御を容易に行うのに好都合である。尚、反応物の粘度が2500 Pa・s未満である段階で後段反応を開始すると、発泡体における発泡倍率や気泡の平均径の制御が困難となる場合がある。

【0058】前段反応後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して後段反応を行うことにより、発泡剤の分解反応による発泡と、前段反応における未反応物の重合反応とを同時に進行させることができる。特に、重合開始剤が第一の重合開始剤および第二の重合開始剤からなる場合には、第二の重合開始剤によって、未反応物を十分に重合させて重合反応を完結させることができる。これにより、発泡剤の分解反応の制御をより一層容易に行うことができると共に、未反応物が発泡体に残留することを十分に抑制することができる。従って、得られる発泡体の各種物性をより向上させることができると共に、該発泡体の臭気を低減することができる。尚、後段反応における反応温度以外の反応条件、即ち、反応圧力や反応時間等の反応条件は、該後段反応が進行するように、例えば前段反応の反応条件等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0059】また、本発明にかかる重合性組成物においては、光重合開始剤を使用することにより、該光重合開始剤によって光重合（前段反応）を行い、反応物の粘度が所定の値以上となった後、加熱を行うことによって発泡剤を発泡させて、発泡体を得ることもできる。この場合には、発泡剤を発泡させながら光重合（後段反応）を行い、該光重合を完結させればよい。

【0060】本発明にかかる製造方法においては、上記の前段反応並びに後段反応を行うので、発泡倍率の制御が容易であり、それゆえ、良好な発泡体を得ることができる。従って、上記の製造方法により、本発明にかかる発泡体、つまり、機械的強度や韌性等の各種物性に優れた発泡体を得られる。上記の製造方法を採用して発泡体からなる成形品を作成する場合の成形方法としては、具体的には、例えば、注型、RIM成形、RTM成形、プレス成形、射出成形、積層成形、スプレー成形等の各種方法が挙げられる。また、押出成形を行うこともできる。即ち、前段反応を行って得た反応物を用い、後段反応を行いながら該反応物を例えばシート状に押出成形した後、さらに後段反応を進行させて重合反応を完結させることもできる。これにより、例えばシート状の発泡体を得ることができる。或いは、押出成形を行うことによって種々の発泡積層体を製造することもできる。この場合には、例えばABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）やナイロン等の他の熱可塑性樹脂と、前段

反応を行って得た反応物とを押し出成形することによって積層すればよい。これにより、例えば熱可塑性樹脂層と発泡体層とを有する発泡積層体を得ることができる。さらには、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂と上記反応物とを押し出成形することによって、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂層と発泡体層とを有する発泡積層体を得ることもできる。尚、上記シート状の発泡体に、シート状の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を例えば貼着することにより、補強層（バックアップ層）を設けることもできる。

【0061】本発明にかかる発泡体は、注型物やFRP（fiber reinforced plastic）の材料として、或いは、ゲルコート、塗料、化粧板、粘着テープ、ラベル、シート、シール材、制振材等の広範囲の用途に好適に利用することができる。尚、得られる発泡体の平均分子量は、特に限定されるものではない。

【0062】また、上記の説明においては、金属塩化合物と、ビニル化合物と、重合開始剤の全部と、発泡剤の全部とを含む重合性組成物を重合して発泡体を製造する方法を例に挙げたが、本発明にかかる製造方法においては、重合性組成物を構成する成分のうち、発泡剤の少なくとも一部および／または重合開始剤の一部を除いた成分を、発泡剤の分解温度未満の温度で前段反応した後、残りの発泡剤および／または重合開始剤を添加して、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して後段反応することもできる。つまり、発泡剤の少なくとも一部および／または重合開始剤の一部は、後段反応を開始する時点で、反応物（マトリクス）に添加されていけばよい。

【0063】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、実施例および比較例に記載の「部」は、「重量部」を示す。

【0064】重合反応時における反応物の粘度は、ブルックフィールドデジタル粘度計（DV-II、T型スピンドル）を用いて、重合反応させながらリアルタイムで測定した。また、発泡体の発泡倍率は、発泡体の比重と、重合性組成物を構成する成分のうち発泡剤を除いた重合性組成物を、同一の反応条件で重合反応させて得られた非発泡体（硬化物）の比重とを測定し、非発泡体の比重を発泡体の比重で割ることによって求めた。

【0065】発泡体の諸物性、つまり、引張強さ（引張破断強さ）、および、引張伸び（引張破断伸び）は、JIS K 6301等の試験方法に準じて測定した。上記引張破断強さ、引張破断伸びの測定は、引張速度500mm/分で行った。

【0066】〔実施例1〕先ず、金属塩化合物（金属塩含有ビニルモノマー）のモノマー溶液を合成した。即ち、攪拌機、冷却管、温度計、および、ガス導入管を備えた容量200mlの反応器に、不飽和酸としての2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸（新中村化学株式

会社製；商品名「NKエステルCB-1」）70.5部、n-ブチルアクリレート19.1部、および水1.1部を仕込み、溶解させた。さらに、金属化合物としての酸化亜鉛（堺化学株式会社製、亜鉛華2種）9.3部を加えた。上記金属化合物（酸化亜鉛）と不飽和酸（2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸）と水とのモル比は1.0:2.1:0.54であった。次に、反応器の内容物を室温で30分間攪拌した後、攪拌しながら70℃に昇温し、1時間反応させた。得られた反応混合物は均一かつ透明であり、室温に冷却した後においても、均一かつ透明な状態を維持していた。さらに、該反応混合物は、室温で1週間放置した後においても、均一かつ透明な状態を維持していた。このことから、添加した酸化亜鉛の全量が2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸の亜鉛塩に変換されていることを確認した。これにより、金属塩化合物のモノマー溶液（以下、金属塩モノマー溶液と記す）が得られたことを確認した。該金属塩モノマー溶液中の金属塩化合物としての亜鉛塩の生成量は76.0部であった。尚、該金属塩モノマー溶液中のn-ブチルアクリレート量は19.1部であり、残りの4.9部は水等である。

【0067】次に、上記の金属塩モノマー溶液を用いて重合性組成物を調製した。即ち、金属塩モノマー溶液13.0部と、ビニル化合物（単官能ビニル化合物）としてのn-ブチルアクリレート60.9部、スチレン13.1部およびメチルメタクリレート13.0部とを混合することにより、モノマー組成物を得た。該モノマー組成物中の亜鉛塩量は9.9部であった（従って、モノマー組成物中のn-ブチルアクリレート量は凡そ63.4部）。

【0068】次いで、上記モノマー組成物100部に、重合開始剤としての硬化剤328E（化薬アクゾ株式会社製、パーオキサイド）2.0部と、重合促進剤としてのオクテン酸コバルトのミネラルスピリット溶液（コバルト含有量8重量%）0.5部と、発泡剤としてのアゾジカルボンアミド系の熱分解型発泡剤（三協化成株式会社製；商品名「セルマイクCAP」、分解温度125℃）3.0部とを添加、混合することにより、本発明にかかる重合性組成物105.5部を得た。該重合性組成物の組成を表1に示す。

【0069】そして、得られた重合性組成物を、二枚のガラス板とシリコーン樹脂製ガスケットとを用いて組み立てた、幅20mmの空間を有するセル中に注入し、80℃に設定された槽内に25分間保持した。次いで、該セルを115℃に設定された槽内に移して前段反応を行い、セル中の反応物の温度が115℃に達したときの該反応物の粘度を測定したところ、2700Pa・sであった。そこで、上記槽の設定温度を115℃から130℃に昇温した後、8分間保持することによって後段反応を行い、発泡剤の分解反応による発泡と重合反応とを完

結させた。

【0070】これにより、本発明にかかる発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を、上記の方法により測定した結果、発泡倍率は5.0であり、気泡径は 3.0 ± 0.5 mm (独立気泡)であり、引張破断強さは4.8 MPaであり、引張破断伸びは710%であった。これら結果を表2に示す。

【0071】〔実施例2〕実施例1で得た金属塩モノマー溶液を用いて重合性組成物を調製した。即ち、金属塩モノマー溶液12.7部と、ビニル化合物としてのn-ブチルアクリレート59.5部、スチレン12.7部、メチルメタクリレート12.7部、およびジエチレングリコールジフタレートのジメタクリレート化合物(多官能ビニル化合物)2.4部とを混合することにより、モノマー組成物を得た。該モノマー組成物中の亜鉛塩量は9.7部であった(従って、モノマー組成物中のn-ブチルアクリレート量は凡そ61.9部)。

【0072】次いで、上記モノマー組成物100部に、硬化剤328E(同上)2.0部と、オクテン酸コバルトのミネラルスピリット溶液(同上)0.5部と、熱分解型発泡剤(同上)3.0部とを添加、混合することにより、本発明にかかる重合性組成物105.5部を得た。該重合性組成物の組成を表1に示す。

【0073】そして、得られた重合性組成物を、実施例1と同様のセル中に注入し、80℃に設定された槽内に25分間保持した。次いで、該セルを115℃に設定された槽内に移して前段反応を行い、セル中の反応物の温度が115℃に達したときの該反応物の粘度を測定したところ、 $4300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。そこで、上記槽の設定温度を115℃から130℃に昇温した後、8分間保持することによって後段反応を行い、発泡剤の分解反応による発泡と重合反応とを完結させた。

【0074】これにより、本発明にかかる発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を、上記の方法により測定した結果、発泡倍率は4.8であり、気泡径は 2.0 ± 0.5 mm (独立気泡)であり、引張破断強さは4.0 MPaであり、引張破断伸びは550%であった。これら結果を表2に示す。

【0075】〔実施例3〕実施例1で得た金属塩モノマー溶液を用い、実施例2と同様にして調製したモノマー組成物100部に、第一重合開始剤としてのラウロイルパーオキサイド(日本油脂株式会社製;商品名「パーロイルL」、10時間半減期温度61.6℃)2.0部と、第二重合開始剤としてのクメンハイドロパーオキサイド(日本油脂株式会社製;商品名「パークミルH」、10時間半減期温度157.9℃)1.0部と、熱分解

型発泡剤(同上)3.0部とを添加、混合することにより、本発明にかかる重合性組成物106.0部を得た。該重合性組成物の組成を表1に示す。

【0076】そして、得られた重合性組成物を、実施例1と同様のセル中に注入し、75℃に設定された槽内に1時間保持した。次いで、該セルを115℃に設定された槽内に移して前段反応を行い、セル中の反応物の温度が115℃に達したときの該反応物の粘度を測定したところ、 $4100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。そこで、上記槽の設定温度を115℃から130℃に昇温した後、30分間保持することによって後段反応を行い、発泡剤の分解反応による発泡と重合反応とを完結させた。

【0077】これにより、本発明にかかる発泡体を得た。得られた発泡体の諸物性を、上記の方法により測定した結果、発泡倍率は4.7であり、気泡径は 2.5 ± 0.5 mm (独立気泡)であり、引張破断強さは4.2 MPaであり、引張破断伸びは560%であった。これら結果を表2に示す。

【0078】〔比較例1〕n-ブチルアクリレート70.0部、スチレン15.0部、メチルメタクリレート15.0部、およびジエチレングリコールジフタレートのジメタクリレート化合物9.9部とを混合することにより、モノマー組成物を得た。次いで、上記モノマー組成物100部に、硬化剤328E(同上)2.0部と、オクテン酸コバルトのミネラルスピリット溶液(同上)0.5部と、熱分解型発泡剤(同上)3.0部とを添加、混合することにより、金属塩化合物を含まない比較用の重合性組成物105.5部を得た。該比較用の重合性組成物の組成を表1に示す。

【0079】そして、得られた比較用の重合性組成物を、実施例1と同様のセル中に注入し、80℃に設定された槽内に25分間保持した。次いで、該セルを115℃に設定された槽内に移して前段反応を行い、セル中の反応物の温度が115℃に達したときの該反応物の粘度を測定したところ、 $5900 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。そこで、上記槽の設定温度を115℃から130℃に昇温した後、8分間保持することによって後段反応を行い、発泡剤の分解反応による発泡と重合反応とを完結させた。

【0080】これにより、比較用の発泡体を得た。得られた比較用の発泡体の諸物性を、上記の方法により測定した結果、発泡倍率は3.8であり、気泡径は 2.0 ± 1.5 mm (独立気泡)であり、引張破断強さは1.0 MPaであり、引張破断伸びは180%であった。これら結果を表2に示す。

【0081】

【表1】

	重 合 性 組 成 物 (部)				
	金属塩化合物	ビニル化合物		発泡剤	重合開始剤
実施例 1	ZnDEMP 9.9	BA	63.4	3.0	硬化剤 (328E) 2.0
		St	13.1		
		MMA	13.0		
実施例 2	ZnDEMP 9.7	BA	61.9	3.0	硬化剤 (328E) 2.0
		St	12.7		
		MMA	12.7		
		DPMA	2.4		
実施例 3	ZnDEMP 9.7	BA	61.9	3.0	ラウロイル パーオキシド 2.0
		St	12.7		クメンハイドロ パーオキシド 1.0
		MMA	12.7		
		DPMA	2.4		
比較例 1	無 し	BA	63.7	3.0	硬化剤 (328E) 2.0
		St	13.65		
		MMA	13.65		
		DPMA	9.0		

表中の略号は次の通り。

ZnDEMP: 2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸の亜鉛塩

BA: n-ブチルアクリレート、St: スチレン

MMA: メチルメタクリレート

DPMA: ジエチレングリコールジフタレートのジメタクリレート化物

【0082】

【表2】

	前段反応	後 段 反 応		発 泡 体 の 諸 物 性 等			
	温 度 (℃)	粘 度 (Pa・s)	温 度 (℃)	発泡倍率	気 泡 径 (mm)	引張破断強さ (MPa)	引張破断伸び (%)
実施例 1	80 →115	2700	115 →130	5.0	3.0±0.5	4.8	710
実施例 2	80 →115	4300	115 →130	4.8	2.0±0.5	4.0	550
実施例 3	75 →115	4100	115 →130	4.7	2.5±0.5	4.2	560
比較例 1	80 →115	5900	115 →130	3.8	2.0±1.5	1.0	180

【0083】表2に示す実施例1～3から明らかなように、本発明にかかる重合性組成物を重合して得られた発泡体は、気泡径の分布の幅が±0.5mmと狭く、気泡の平均径が均一である。一方、実施例2と比較例1との対比から明らかなように、金属塩化合物を含まない比較用の重合性組成物を重合して得られた比較用の発泡体は、気泡径の分布の幅が±1.5mmと広く、気泡の平均径が不均一である。従って、本発明にかかる重合性組成物、並びに発泡体の製造方法を採用することにより、発泡剤の分解反応の制御や発泡倍率の制御を容易に行うことができ、良好な発泡体を得ることができることが判る。

【0084】また、本発明にかかる重合性組成物を重合して得られた発泡体は、引張破断強さや引張破断伸びの値が大きく、それゆえ、機械的強度や靱性等の各種物性に優れている。一方、実施例2と比較例1との対比から明らかなように、金属塩化合物を含まない比較用の重合性組成物を重合して得られた比較用の発泡体は、引張破断強さや引張破断伸びの値が小さく、それゆえ、機械的強度や靱性等の各種物性に劣っている。従って、本発明にかかる重合性組成物、並びに発泡体の製造方法を採用することにより、広範囲の用途に利用することができる発泡体を得ることができることが判る。

【0085】

【発明の効果】本発明の重合性組成物は、以上のように、分子内に複数の重合性ビニル基を有する金属塩化合物と、該化合物と共重合可能な他のビニル化合物と、重合開始剤と、発泡剤とを含む構成である。

【0086】また、本発明の重合性組成物は、以上のように、重合開始剤が、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度未満である第一の重合開始剤、および、10時間半減期温度が発泡剤の分解温度以上である第二の重合開始剤からなる構成である。

【0087】これにより、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体の原料として好適に用いることができる重合性組成物を提供することができるという効果を奏する。

【0088】本発明の発泡体は、以上のように、上記構成の重合性組成物を重合してなる構成である。これによ

り、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体を提供することができるという効果を奏する。

【0089】本発明の発泡体の製造方法は、以上のように、上記構成の重合性組成物を、発泡剤の分解温度未満の温度で重合を開始した後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温して重合する構成である。

【0090】また、本発明の発泡体の製造方法は、以上のように、発泡剤の分解温度よりも10℃低い温度で、反応物の粘度が2500Pa・s以上となった後、発泡剤の分解温度以上の温度に昇温する構成である。

【0091】それゆえ、良好な発泡体を得ることができるので、機械的強度や靱性等の各種物性に優れ、広範囲の用途に利用することができる発泡体を製造することができるという効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J015 AA04 BA03 BA06 BA07 CA04
 4J027 AB02 AB03 AB06 AB15 AB16
 AB19 AB23 AB24 AC03 AC06
 AE02 AE03 AG01 AG23 BA04
 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09
 BA10 BA14 BA20 BA26 CB04
 CC02
 4J100 AB00Q AB02Q AB03Q AB16Q
 AE02Q AG10Q AG33Q AJ01Q
 AJ02Q AJ08Q AJ09Q AK13P
 AK21P AK26P AL03Q AL04Q
 AL08P AL08Q AL09Q AL10Q
 AL36P AL36Q AL62Q AL63Q
 AL66Q AM02Q AM47Q AM48Q
 AP16Q AR23Q AS02Q AS03Q
 AS07Q BA03Q BA05Q BA06Q
 BA16P BA16Q BA17P BA64P
 BA64Q BA77Q BC04Q BC43P
 BC43Q CA04 JA01 JA03
 JA28 JA67